

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-090560

(43)Date of publication of application : 09.07.1980

(51)Int.Cl.

C09C 1/62
B22F 1/02

(21)Application number : 53-162203

(71)Applicant : TOHO GANRIYOU KOGYO KK
NIPPON CHEM IND CO LTD:THE

(22)Date of filing : 29.12.1978

(72)Inventor : ABE NOBUYOSHI
KANAMARU KIYOSHI
YOKOYAMA MINORU

(54) POWDER METAL PIGMENT COMPOSITION AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a powder metal pigment composition having excellent chemical resistance and excellent weather resistance by the procedure in which an aqueous alkali silicate solution is reacted with a specific organic compound to form silica sol and the silica sol is deposited on the surfaces of metal pigment particles.

CONSTITUTION: In an aqueous slurry of a powder metal pigment, an aqueous alkali silicate solution is reacted with an organic compound so as to form silica sol and then deposit it on the surfaces of the powder metal pigment particles in order to obtain a powder metal pigment composition. The powder metal pigment used includes pure silver, zinc, copper, and copper-zinc alloy in particular, and the pigment is dispersed into water alkalized with ethanolamine, etc., to form a slurry. The preferred aqueous alkali silicate solution is the one of an $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M is Na or K) ratio of 2W4, and the organic compound used includes compounds containing active ions enough to convert alkali silicates into silicic acid and to polymerize its silanol groups to form siloxane bonds, e.g., carboxylic acid, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

① 日本国特許庁 (JP)
② 公開特許公報 (A)

① 特許出願公開
昭55—90560

⑤ Int. Cl.³
C 09 C 1/62
B 22 F 1/02

識別記号

庁内整理番号
6613—4 J
6735—4 K

④ 公開 昭和55年(1980)7月9日

発明の数 2
審査請求 有

(全 14 頁)

④ 金属粉末顔料組成物およびその製造法

① 特 願 昭53—162203
② 出 願 昭53(1978)12月29日
⑦ 発 明 者 阿部信義
浦和市鹿手袋797—23
⑦ 発 明 者 金丸希吉
浦和市内谷7—6—3
⑦ 発 明 者 横山稔

東京都板橋区舟渡3丁目1番6号
① 出 願 人 東邦顔料工業株式会社
東京都板橋区坂下3—36—5
① 出 願 人 日本化学工業株式会社
東京都江東区亀戸9丁目15番1号
④ 代 理 人 弁理士 豊田善雄

明 細 書

1. 発明の名称

粉末
金属顔料組成物およびその製造法

2. 特許請求の範囲

- (1) 金属粉末顔料粒子表面にシリカゾルが被覆するように沈積して形成された微細な不定形シリカを存在させてなることを特徴とする金属粉末顔料組成物。
- (2) 微細な不定形シリカが組成物の全重量当り SiO_2 として1～25重量%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の金属粉末顔料組成物。
- (3) 金属粉末顔料の水性スラリーにおいて、珪酸アルカリ水溶液と、これと反応してシリカゾルの生成能のある有機化合物との反応によりシリカゾルを生成させて金属粉末顔料の粒子表面に沈積処理することを特徴とする金属粉末顔料組成物の製造法。
- (4) 有機化合物が水溶性又はアルカリ水溶性の有機酸であることを特徴とする特許請求の範囲

図第3項記載の金属粉末顔料組成物の製造法。

- (5) 有機酸が脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、複素環式カルボン酸、フェノール類、スルホン酸、アミノ酸、有機ホウ酸又は有機リン酸から選ばれ1種または2種以上であることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の金属粉末顔料組成物の製造法。
- (6) 金属粉末顔料スラリーにおいて、温度60℃以上pH8～11の範囲でシリカゾルを生成させて金属粉末顔料の粒子表面に微細なシリカ粒子を沈積被覆させることを特徴とする特許請求の範囲第3項、第4項又は第5項記載の金属粉末顔料組成物の製造法。
- (7) 金属粉末顔料が銀、鋳、亜鉛、銅、銅-亜鉛合金等の金属単体又は合金の粉末であることを特徴とする特許請求の範囲第1項、第2項、第3項、第4項、第5項又は第6項記載の金属粉末顔料組成物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐薬品性、耐候性、耐蝕性、耐熱性、

貯蔵安定性等の優れた品質特性を有する安定な金属粉末顔料組成物の製造法に関するものである。

一般的に金属粉末顔料は、独特な金属色を有する鱗片状の顔料であり、主に装飾をかねた塗装あるいは防蝕用に用いられる。例えば、プラスチック成型品の着色材を始め印刷インキ、絵具、化粧品、模紙壁紙類、扇子団扇類、玩具、絵画、漆器等、多岐に渡り使用されている。しかしながら残念なことにこの自然界において金属表面は種類にもよるが、一般に長時間その特異的な金属色を保つことは不可能で酸化・腐蝕等の化学作用を受けるなどして短時間でその特異性は消滅してしまう。すなわちそれが一般的に活性な金属の粉末状態では比表面積が大きくなるため不安定であり、更に物理的、化学的影響を非常に受けやすく、変色現象が起こり、さらにはそれ自体多くの腐食性溶液に侵され溶解してしまう。したがって金属粉末顔料の使用用途及びその量はおのずから限定されている。しかし、その持つそれぞれの独特の金属色は他のどの化合物でも代替できない特異なも

2

他の方法として、珪酸アルカリ水溶液を用いた改良法が幾つか知られている。例えば、金属粉末の研磨の後に珪酸塩水溶液を添加し、次いでホウ酸および脂肪アルコールを添加する方法がある。(特公昭47-40696号)。この方法、顔料の研磨作業の過程で極めて濃厚な珪酸アルカリを添加し、次いでゲル化させる方法であつてシリカゲルは不均質かつ粗大であり、かつ未反応珪酸アルカリも考えられ被覆しても剝離はまぬがれずまた被覆力は殆んど期待できない。

次に、クロモート処理と珪酸被覆とを同時に行うことを目的とした方法(特公昭49-8019号)、水溶性珪酸塩水溶液に酸性アルミニウム塩水溶液を反応させ又はその逆の添加により反応させて珪酸沈澱物を生成後、200℃以上で加熱処理する方法(特公昭51-46775号)がある。これらの方法はいずれも生成する珪酸の金属粉末に対する被覆力は弱い。従つて、クロモート処理や加熱処理の操作を併用して耐性を補つていると考えられる。即ち、かかる方法の珪酸は粒径の大きい

5

特開昭55-90560(2)

のであり、人々に独特の優雅な製品を提供する故にその使用範囲は限定されることは残念なことである。例えば、プラスチックの着色材に使用する場合には少くとも150℃、20～30分以上の耐熱性が要求され又、塗料にしても乾燥時間の短縮と塗膜強度の改善、新しい合成樹脂ドビクルの出現などによつて、より高温焼付の方向へと進み時には200℃以上の耐熱性が要求される。従つて、工業的に有利で安価な優れた耐熱性をもつ金属粉末顔料を製造することが望まれてきたが、これまで幾つかの方法は知られている。

例えば、(1)珪酸、珪砂を用いて加熱処理するものあるいはその有機質の被覆による改良法(特許第482178号、特許第496788号及び特許第570291号)、(2)ベリリウムおよびクロムを含む金属の透明酸化膜で被覆する方法(特許第509549号)、(3)クロモート処理による方法(特許第509812号および特許第924417号)などがあるが、これらは、耐熱性、耐蝕性あるいは耐薬品性の改良は充分でない。

4

かつ不均質または多孔性になりやすい沈澱状のシリカゲルであつて、顔料粒子に沈積することが困難であつて、連続的な珪酸被膜は形成されず、むしろ顔料粒子とは遊離した状態になり易い。従つて、従来の知られた各種の方法によつてはいずれも耐熱性は充分改良されたとは云えず不満足のものであつた。

本発明者らは、叙上の如き困難な問題に鑑み、特に珪酸ソーダ水溶液を用いた珪酸による被覆について鋭意研究の結果、ある種の有機化合物とにより微細なシリカ粒子を生成させて、金属粉末に被覆させることに成功し、この被膜自体で、従来の金属顔料の特性を一変させる程の著しい耐性付与が得られることを知見して本発明を完成した。すなわち、本発明の要旨とするところは、金属粉末顔料の水性スラリーにおいて、珪酸アルカリ水溶液と、これと反応してシリカゾルの生成能のある有機化合物との反応によりシリカゾル又はシリカゾルと微細な金属珪酸塩粒子を徐々に生成させて、金属粉末顔料の粒子表面に沈積処理すること

6

を特徴とする安定な金属粉末顔料の製造法にかか
るものである。

本発明において、金属粉末顔料としては、例え
ば純銀、錫、亜鉛、銅、銅-亜鉛の合金が代表的
に適用できるが、その他の金属又は合金であつて
も適用されることができる。

まず、金属顔料の水性スラリーは、次の如くし
て調製する。スラリーは、顔料粒子の性質上アル
カリ性で分散させることが望ましく、また一般に
その製法上の理由から表面は種々の油性皮膜で被
覆されているから、混濁性のあるアルカリ剤例え
ばエタノールアミン類が特に好適である。又、他
のアルカリ剤、例えば、苛性アルカリ、珪酸アル
カリ、炭酸アルカリ、リン酸アルカリ等を使用し
た場合には水相溶性有機溶媒、界面活性剤等と併
用することもできる。これらは、顔料粒子をでき
るだけ均一に分散させて水性スラリーを調製すべ
ば限定的なものではない。また、この際二次的に
懸架している各粒子を効果的に再分散させるため
機械的シエアーや超音波等を用いて、金属顔料粉

7

せて顔料粒子表面に均一に沈積処理する。即ち、
使用する珪酸アルカリ水溶液としては特に限定さ
れることはなく、モル比 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M は Na 又は K)
が 2~4 の範囲が一般的で適当であり、多くの場
合はアルカリ含有量の少ないモル比 3.2~3.4 の
ものが好適である。また濃度は薄い珪酸生成の
ために好ましいが作業能率および排水処理の方
から自ずと限定され多くの場合 SiO_2 として 1~10
重量% が適当である。

本発明における水溶性又はアルカリ水溶性有機
化合物とは、前記珪酸アルカリ水溶液と反応して
該溶液より微細なシリカゾル粒子を生成させる機
能をもつ有機化合物である。即ち、上記シリカゾ
ル粒子を生成させるために珪酸ソーダを珪酸とし
そのシラノール基を更に混合してシロキサン結合
を形成させうるに充分な活性水素イオンを含む有
機化合物である。従つて、酸性の有機化合物のみ
ならず塩基性の有機化合物であつても、水溶性又
はアルカリ水溶性で上記機能をもつものであれば
いずれも適用することができる。ここで水溶性有

9

特開昭55-90560 (3)

末を強制的な物理的手段で可能な限り一次粒子近
く分散させることが、次の沈積処理に先立つて好
ましい。

かくの如くアルカリ側で水中に分散させた顔料
粒子のスラリーは少なくとも60℃以上好ましく
は85~95℃の温度で加温して攪拌が続けられ
る。もつともこの加温は次のシリカゾルの生成反
応において必要なのであつて、スラリー調製の際
は必ずしも必要としない。その時のスラリーpHは
7以上11以下とし、好ましくはpHを8~11と
して調製する。またスラリー濃度は薄くなると排
水処理や装置の規模に問題を生じ、一方濃く成り
すぎると不均一なシリカの沈積処理や母液の塩類
濃度が高く成るなどしてやはり問題を起すので
現実的な濃度を設定すればよいが、多くの場合
50~300 g/l の範囲で充分であり、好ましく
は150 g/l 以下の範囲が良い。かくの如き状態
で保持されたスラリーに予め調製されたシリカゾ
ル又はシリカゾルを生成させる成分を添加するこ
とによりスラリー中に微細なシリカゾルを存在さ

8

機化合物の水溶性としては100℃以下で工業的
に有利で容易な操作で水溶性を有すればよく一概
には限定できないが少なくとも0.01 g/100 g
 H_2O 以上の溶解度を有するものとする。

係る代表的な化合物としては例えば共立出版株
式会社発行「化学大辞典」第9巻第339頁に定
義される様な有機酸があげられる。本発明におい
ては更にそれらのハロゲン原子、シアノ基、ハイド
ロキシ基、アミノ基、ニトロ基、低級アルキル
基、アリル基、アルコキシ基、フェニル基等を有
する置換体や更には塩、エステル、アミド、無水
物、過酸化物等の誘導体でも適用される。

係る有機化合物を以下に例示するが、これは決
して限定されたものでないことは上記のことから
理解できることである。

カルボン酸類として酢酸、酢酸、プロピオン酸、
酪酸(吉草)酸、カプロン酸の如き脂肪族飽和一価
カルボン酸、その置換体としてモノ、ジ又はトリ
フルオール酢酸、モノ、ジ又はトリクロロ酢酸、
(モノ、ジ、トリ)ブロム酢酸、スルホ酢酸、シ

10

アン酢酸、(ジ、トリナメチル酢酸、アセト酢酸、(モノ、ジナフエニル酢酸、(モノ、ジナフルオルプロピオン酸、(モノ、ジナクロロプロピオン酸、(モノ、ジナブromoプロピオン酸、フェニルプロピオン酸、メチル酪酸、グリセリン酸があげられ、脂肪族不飽和カルボン酸としてアクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、ケイ皮酸、脂肪族飽和多価カルボン酸類としてはシユウ酸、メソシユウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アセライン酸、セバシン酸、等、その置換体としてはオキサミド酸、クロルコハク酸等、オキシカルボン酸類としてはグリコール酸、乳酸、 β -オキシプロピオン酸、(β , γ -オキシ酪酸、オキシマロン酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、マンデル酸、アルデヒド酸、又はケト酸としてグリオキサール酸、ピルビン酸、オキサザル酢酸、レブリン酸等芳香族一価カルボン酸類としては、安息香酸(o, m, p-ナクロロ安息香酸、シクロ安息香酸、(o, m, p-ナニトロ安

息香酸、ジニトロ安息香酸、(o, m, p-ナトルイル安息香酸、シトルイル安息香酸、(o, m, p-ナオキシ安息香酸、(o, m, p-ナアミノ安息香酸、アミノサリチル酸、スルホサリチル酸、プロトカテキユ酸、アスピリン、アニス酸、ベンザル酸、バニリン酸、スルホ安息香酸、スルフィン酸、没食子酸、鳥尿酸等、芳香族多価カルボン酸類としてフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘミメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ブレニット酸、メロファン酸、ピロメリット酸、ベンゼンペンタカルボン酸、メリット酸等フェノール類としてはフェノール、(o, m, p-ナクレゾール、(o, m, p-ナクロロフェノール、ジクロロフェノール、トリクロロフェノール、(o, m, p-ナニトロフェノール、ジニトロフェノール、(o, m, p-ナブromoフェノール、ジブromoフェノール、ピクリン酸、(o, m, p-ナアミノフェノール、カタコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ピログロール、オキシヒドロキノン、フロログルシン等；スルホン酸類として、メチルスルホン酸、

エチルスルホン酸、スルフアミツク酸、メチルスルフェイト、ジメチルスルホキジド、ベンゼンスルホン酸、(o, m, p-ナフェノールスルホン酸、ナフタリンスルホン酸、スルファニル酸等；スルフィン酸類としてベンゼンスルフィン酸等；アミノ酸類としてグリシン、ジメチルグリシン、アラニン、セリン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、トレイニン、プロリン、システイン、メチオニン、グルタミン酸、アスパラギン酸、オルニチン、リジン、アルギン等；複素環式カルボン酸類としてフランカルボン酸、フランジカルボン酸、チオフェンカルボン酸、チオフェンジカルボン酸、ピロールカルボン酸、ピロールジカルボン酸、ピリジンモノカルボン酸、ピリジンジカルボン酸、ピリジントリカルボン酸、ピリジンテトラカルボン酸、ピリジンペンタカルボン酸、ピリジンモノ酢酸、ピリジンジ酢酸、等；

その他の有機酸類としてコウジ酸、コハク酸イミド、5, 5-ジエチルパルピツル酸、クロコン酸、ジリツル酸、テトロン酸、アヒドロアセト酸、

パラバン酸、パルピツル酸、ピオール酸、ベンジヒドロキサム酸、ジメチルパラバン酸、3-メチル尿酸、7-メチル尿酸、アセチル尿酸、N-アセチル-N'-メチル尿酸、メチルアルソン酸、ピクラミン酸、ピクリン酸、ピクロロン酸、アマリン酸、5-エチル-5-フェニルパルピツル酸、グルブール酸、フルミール酸、シアン酸等；

有機リン酸化合物としてイノシン酸、メチルホスホン酸、ジメチルホスフィン酸、エチルホスホン酸、ジエチルホスフィン酸、イソ-ジプロピルホスホン酸、イソ-ジプロピルホスフィン酸、フェニルホスホン酸、フィチン酸等；有機ホウ酸化合物としてエチルホウ酸、フェニルホウ酸などが上げられ、更には上記化合物の塩、エステル、アミド、無水物および過酸化物などの誘導体が上げられる。それらは1種類又は2種類以上で使用する事ができる。

前記のように調製されたスラリーにおいて、シリカゾルを生成させるには反応の当初から反応終了まで常に前記したような当初のpHおよび温度条

件が一定の範囲に制御されることが不可欠である。即ち、スラリー中にシリカゾルを存在させる方法として予め調製したシリカゾルをスラリー中に添加することも可能であるが、多くの場合、珪酸アルカリ水溶液と前記の如き有機化合物の水溶液を pH1以下アルカリ調整もしくは9~11で6.0以上の条件が保持されるよう制御された状態で反応させることが好ましい。

かかる方法としては、特に同溶液を同時に時間をかけて添加することにより行われるが、他の方法が得られればこれに限定するものではない。

シリカゾルの生成に際してはできるだけ前記の条件で穏やかに反応させることが望ましく、それでも所要時間はパッチ式の場合6時間以内で充分であり、多くの場合2~4時間で充分である。

もつともシリカが所望の耐性をあたえるのに金属粉末顔料組成物の全重量当り3重量%以下の様に少くとも良い場合には、添加する珪酸アルカリ水溶液や有機化合物が少量と成るのでその添加による反応時間は2~4時間にとらわれることなく

2時間以内でも充分で何等その効果を損うことはない。

かくして、金属粉末顔料の水性スラリーにおいて、該顔料粒子自体何らの影響を受けることなく多量のシリカゾル粒子が生成する。すなわち、常圧において、きわめて前記の如き制御された条件で反応させることによつて達せられるのであるが、このシリカゾル粒子はシラノール基の多い非常に活性なものであり、かつ粒子は2000m μ 以下で多くの場合1000m μ 以下の極めて微細な粒子で沈降現象は起らず、殆んど反応前と後の外観は変わらない程である。このように微細かつ活性であるため、次の母液分離処理と相俟つて遊離して存在することなく、顔料粒子表面に実質的に連続した状態で被覆する性能がある。

本発明者らの数多くの実験によれば、前記以外の反応条件では、一般に珪酸アルカリの分解に伴うシロキサン結合が急速に進行し多孔質のシリカゲルが生成し易く顔料粒子に対して不均質な皮膜を形成すると同時に顔料粒子に沈積することなし

に高分子量の不活性なシリカゲルとして単独に遊離して存在する様に成るので充分注意すべきである。

尤も、前記有機化合物のうち、ある種のものは、珪酸アルカリ水溶液を分解させるに際し、シリカゾルの生成と相俟つて、不溶性金属珪酸塩を生成する場合がある。例えば、アルミニウム、ジルコニウムなどの塩類がそうであるが、本発明に係る方法では、シリカゾルと同様、活性でかつ微細な粒子であるため、実質的に何ら差支えなく、顔料粒子に沈積して被覆する効果が期待できるものである。

このような沈積により被覆される量は、顔料の種類や使用目的あるいは反応条件等によつて様でないが、組成物全量当りSiO₂としては少なくとも1重量%存在しており多くの場合2.5重量%までで充分である。特に好ましい範囲としては3~1.5重量%である。1重量%以下の場合には、シリカの金属粉末顔料に対する被覆範囲が充分でないため、耐性向上の効果があまり期待できず、一方

2.5重量%以上の場合には顔料濃度をいたずらに低下させ、その結果顔料の着色力や光沢を減少させるなどしていずれも適当でない。

かくしてシリカゾルを生成かつ沈積させた後は、要すれば、暫く前記条件で保持させ、次いでスラリーを中和して母液を分離することにより金属粉末顔料の粒子表面に実質的に沈積される。

なお、必要によつては、更にこの沈積操作後、母液を分離するか又はせずして、次いで活性なアルミニウム含水酸化物等の微細な金属含水酸化物による被覆処理することも可能である。

次いで、常法により、沈積処理された顔料を塩類が認められなくなるまで、できるだけ洗浄した後、乾燥することによつて、沈積による被覆力は完全となり、諸耐性の著しく向上された製品として得ることができる。すなわち、本発明に係る製品は、顔料粒子表面に被覆された皮膜が予期した以上に極めて強靱であるため、耐熱性、耐候性、耐酸化性、耐薬品性等の諸耐性の改善は絶大である。例えば、未処理物は疎水性で一般に水性媒体

に対する分散は、そのままでは事実上不可能に近いが、本発明品は油性にももちろん水性媒体にも容易に分散しあるいは飽和硫化水素水に接触させても長期間全く不変であり実質的に侵されることはない。このことは、従来の金属粉末の概念を一変してしまふほどのもので驚くべき改質といふことができる。

また、未処理金属粉末顔料の粒子はその製法上、粒子のへりが鋭角となり、これに光があたり散乱することにより特異的な輝きを起し、見る角度によつては色相が異なる。いわゆる方向性があらわれ、その商品価値を減退させるが、本発明品は、粒子のへりが丸みを帯びるためその反射光は柔かさを帯び、見る角度による方向性も著しく減少する。例えば、純金粉を代用する銅と亜鉛の合金である洋金粉は、上記理由や銅と亜鉛の結晶格子のちがひから特異な輝きを有し純金粉とは異なるが、本発明法により得られる洋金粉は、純金粉同様の柔い輝きを有するものとなる。

更に云えば、本発明品はビヒクルなどに混合し

19.

次に SiO_2 として 4.8.3 重量部の前記の珪酸ソーダ水溶液 10.3 部 (A 液) と 2.7.4 重量部の硫酸水溶液 9.7 部 (B 液) とを前記攪拌中の調整したスラリーに A 液は 0.5.7 部/分、B 液は 0.5 部/分の割合で同時に添加する。A 液及び B 液を添加している間もスラリーは常に pH 9.5 ~ 10.2 に成る様に制御する。これによつて微細なシリカゾルがスラリー中に生成するところとなり洋金粉顔料粒子表面にシリカゾルが均一に沈積する。次いでスラリーの pH を 7.0 ~ 7.5 になる様に中和して静置した後傾斜水洗によりナトリウム塩がなくなるまで洗浄し更に尹過および乾燥することによつて微細な不定形シリカで被覆された洋金粉組成物約 10.3 部を得る。

実施例 2 ~ 5

実施例 1 と同様の処理操作にて実施例 2 では銅銀粉 (平均粒径 25μ) を用い実施例 3 では亜鉛粉 (平均粒径 35μ) を実施例 4 では銅粉 (平均粒径 35μ) / および実施例 5 では鉛粒 (平均粒径 25μ) を用い第 1 表にかかげる条件で同様に

21

特開昭55-90560 (B)

でもゲル化することなく、また沈降しにくいなどの利点もあつて貯蔵安定性にすぐれている。なお、本発明品は、親水性であるが、公知の方法で容易に疎水化することもできる。

以下、本発明について実施例で具体的に説明する。

実施例 1

平均粒径 2.0μ の洋金粉 (Cu: 74%, Zn 26%) 10.0 部を市販の非イオン界面活性剤 (エミューシブル社製のノニオニク OD100) 0.7 部添加した水 70.0 部に分散させ均一になるまで攪拌する。次にこのスラリーに JIS 3 号珪酸ソーダ水溶液を添加し pH 9.5 ~ 10.2 とする。更にこのスラリーに超音波発振器米國ブランソン社製、共振周波数 50 KHz、発振子：チタン酸ジルコン酸鉛にて超音波を発振させ顔料粒子を出来るだけ均一に、かつ十分に分散させた後、温度を $90 \sim 95^\circ\text{C}$ に加温保持し、必要に応じて水酸化ナトリウム水溶液を添加することによりスラリーの pH を 9.5 ~ 10.2 に調節する。

20.

微細な不定形シリカで被覆されたそれぞれの金属粉末顔料を得た。

但し、実施例 2 においては、市販の非イオン界面活性剤を添加しない。

22

一第2表一

| 実施例 | 金属スラリー反応系 | | | B液 | | |
|-----|------------|----------|---------|---------------|----------|---------|
| | pH調整剤 | pH | 温度 (°C) | 種類 | 濃度 (重量%) | 添加量 (部) |
| 6 | トリエタノールアミン | 9.0~9.5 | 85~90 | 吉草酸 | 2.55 | 231 |
| 7 | セリン酸ソーダ | " | 90~95 | クエン酸 | 4.07 | 99 |
| 8 | J183号調整ソーダ | " | 85~90 | ピメリン酸 | 2.73 | 176 |
| 9 | " | 9.5~10.2 | " | 安息香酸 | 1.04 | 675 |
| 10 | " | " | " | 7-ヒドロキシナフタール酸 | 1.0 | 787 |
| 11 | セリン酸ソーダ | 9.0~9.5 | 90~95 | メリト酸 | 2.4 | 139 |
| 12 | J183号調整ソーダ | 9.5~10.2 | 85~90 | フエノール | 3.3 | 165 |
| 13 | モノエタノールアミン | 9.0~9.5 | 90~95 | O-クレゾール | 1.3 | 476 |
| 14 | J183号調整ソーダ | 9.5~10.2 | 85~90 | ピロガロール | 1.0 | 238 |
| 15 | " | " | 90~95 | ナチルスルホン酸 | 5.0 | 110 |

一第2表一 (続き)

| | | | | | | |
|----|------------|----------|-------|--------------|-----|-----|
| 16 | J183号調整ソーダ | 9.5~10.2 | 90~95 | β-ナフタリンスルホン酸 | 5.0 | 239 |
| 17 | " | 9.0~9.5 | " | フランカルボン酸 | 3.4 | 189 |
| 18 | " | " | " | チオフェンカルボン酸 | 1.0 | 734 |
| 19 | " | " | 85~90 | 2-ピリジンカルボン酸 | 4.4 | 161 |
| 20 | " | " | " | ピリジンチオチン酸 | 3.2 | 119 |
| 21 | " | " | " | グルタミン酸 | 2.0 | 212 |
| 22 | " | " | " | メチルホスホン酸 | 2.9 | 95 |
| 23 | " | " | " | エチルホスホン酸 | 1.8 | 115 |
| 24 | " | " | " | 酢酸亜鉛 | 5.0 | 210 |
| 25 | " | " | " | 酢酸エチル | 4.2 | 121 |
| 26 | " | " | " | アセトアミド | 2.0 | 86 |

(注) A液の濃度、添加量及び添加速度は実施例1と同様である。

一第1表一

| 実施例 | 使用金属粉末原料 | 金属粉末原料スラリー反応系 | | | B液 | | |
|-----|----------|---------------|---------|---------|-------|----------|---------|
| | | pH調整剤 | pH | 温度 (°C) | 種類 | 濃度 (重量%) | 添加量 (部) |
| 2 | 銅粉 | シエタノールアミン | 9.0~9.5 | 85~90 | 酢酸 | 3.75 | 92 |
| 3 | 亜鉛粉 | J183号調整ソーダ | 8.0~9.5 | " | クロトン酸 | 5.0 | 99 |
| 4 | 銅粉 | J183号調整ソーダ | 9.0~9.5 | " | シユウ酸 | 2.96 | 123 |
| 5 | 銅粉 | " | " | " | 酪酸 | 5.0 | 102 |

(注) A液の濃度、添加量及び添加速度は実施例1と同様である。

実施例6-26

実施例1と同様の処理操作にて第2表にかける条件で同様に微細な不定形シリカで被覆された洋金粉組成物を得た。

但し、実施例6と実施例13においては市販の非イオン界面活性剤を添加しない。

実施例 27

洋金粉（平均粒径 20 μ 、Cu: 89%, Zn: 11%）100 部を市販の非イオン界面活性剤（ノニオンック OD100、エミューソル社製）0.7 部添加した水 700 部に分散させ均一になるまで攪拌する。次にこのスラリーに JIS 3 号珪酸ソーダ水溶液を添加し pH 9.5 ~ 10.2 とする。更にこのスラリーに実施例 1 で用いた超音波発振器で超音波を発振させ顔料粒子を出来るだけ均一にかつ十分に分散させた後、温度を 90 ~ 95 $^{\circ}$ C に加温保持し、必要に応じて水酸化ナトリウム水溶液を添加することによりスラリーの pH を 9.5 ~ 10.2 に調節する。

次に SiO_2 として 4.83 重量% の前記の珪酸ソーダ水溶液 103 部（A 液）と 3.7 重量% の過酢酸水溶液 120 部（B 液）とを前記攪拌中の調節したスラリーに A 液は 0.57 部/分、B 液は 0.6 部/分の割合で同時に添加する。A 液及び B 液を添加している間もスラリーは常に pH 9.5 ~ 10.2 に成る様に制御する。

これによつて微細なシリカゾルがスラリー中に

特開昭 55-90560 (B)

生成するところとなり洋金粉顔料粒子表面にシリカゾルが均一に沈積する。また更に、このスラリー中に 10 重量% の硫酸アルミニウム水溶液 10 部を 20 分間で添加し、15 分間攪拌した後、スラリーの pH を 7.0 ~ 7.5 になる様に中和して静置した後傾斜水洗によりナトリウム塩がなくなるまで洗浄し更に伊過および乾燥することにより微細な不定形シリカ並びにアルミニウムで被覆された洋金粉組成物約 103.3 部を得る。

実施例 28

洋金粉 100 部を市販の非イオン界面活性剤 0.7 部添加した水 700 部に分散させ均一になるまで攪拌する。次にこのスラリーに珪酸ソーダ水溶液（ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3.2 \sim 3.4$, $\text{SiO}_2 = 29 \sim 31\%$ ）を添加し pH 9.5 ~ 10.2 とする。更にこのスラリーに実施例 1 で用いた超音波発振器で超音波を発振させ顔料粒子を出来るだけ均一にかつ十分に分散させた後、温度を 90 ~ 95 $^{\circ}$ C に加温保持し必要に応じて水酸化ナトリウムの水溶液を添加することによりスラリーの pH 9.5 ~ 10.2 に調節す

27

28

る。次に 5.88 重量% の L-プロリン水溶液 112 部を 20 分間で添加し、10 分間攪拌した後、次に SiO_2 として 4.83 重量% の前記の珪酸ソーダ水溶液 103 部を 0.57 部/分の割合で添加する。この間スラリーは常に pH 9.5 ~ 10.2 になる様に制御する。これにより微細なシリカゾルの生成するところとなり顔料粒子表面にシリカゾルが均一に沈積する。

次いでスラリーの pH を 6.5 ~ 7.0 となる様に中和して静置した後、傾斜水洗によりナトリウム塩がなくなるまで洗浄し、更に伊過および乾燥することによつて微細な不定形シリカで被覆された洋金粉組成物約 103 部を得る。

実施例 29 ~ 31

実施例 27 と同様の処理操作にて第 3 表にかける条件で同様に微細な不定形シリカで被覆された洋金粉組成物を得た。

第 3 表

| 実施例 | 金粉スラリー反応系 | | B 液 | |
|-----|--------------|------------|--------------------|--------------|
| | pH 調整剤 | pH | 温度 ($^{\circ}$ C) | 種類 |
| 29 | JIS 3 号珪酸ソーダ | 9.5 ~ 10.2 | 85 ~ 90 | L-リジン |
| 30 | " | " | " | ハイドロキノン |
| 31 | " | " | 90 ~ 95 | m-アミノフェノール |
| | | | | 温度 (重量%) (部) |
| | | | | 1.59 529 |
| | | | | 3.5 91 |
| | | | | 1.0 628 |

(注) A 液の温度・添加量・添加速度は実施例 27 と同様である。

29

30

実施例 3.2

洋金粉 100 部を市販の非イオン界面活性剤 0.7 部添加した水 700 部に分散させ、均一になるまで攪拌する。次にこのスラリーに JIS 3 号珪酸ソーダ水溶液を添加して pH 9.5 ~ 10.2 とする。更にこのスラリーに攪拌を続けながら実施例 1、で用いた超音波発振器で超音波を発振させ顔料粒子出来るだけ均一にかつ分散しながら温度を 85 ~ 90℃ に加温保持し、必要に応じて水酸化ナトリウム水溶液を添加することによりスラリーの pH を 9.5 ~ 10.2 に調節する。

次に SiO_2 として 4.83 重量%の前記珪酸ソーダ水溶液 103 部 (A 液) と 3.93 重量%のプロピレン酸水溶液 103 部 (B 液) とを前記攪拌および超音波発振中の調節したスラリーに A 液は 0.57 部/分、B 液は 0.5 部/分の割合で同時に添加する。A 液および B 液を添加している間もスラリーは常に pH 9.5 ~ 10.0 になる様に制御する。超音波は反応終了まで発振させる。その後の操作は実施例 1 と全く同様にしてシリカの被覆された洋金粉組

成物約 103 部を得た。

実施例 3.3 ~ 3.5

実施例 3.1 と同様の処理操作にて第 4 段にかか
ける条件で同様に微細な不定形シリカで被覆され
た洋金粉組成物を得た。

31

32

表 4 続

| 実施例 | 金粉スラリー pH 調整剤 | A 液 | | | B 液 | | | 温度 (℃) | pH | 速度 (部/分) |
|-----|------------------|----------|-------------|------------|------|-------------|------------|-----------|------------|-------------|
| | | 種類 | 濃度 (重量%) | 添加量 (部) | 種類 | 濃度 (重量%) | 添加量 (部) | | | |
| 33 | JIS 3 号珪酸ソーダ | 珪酸 | 4.33 | 99 | 酒石酸 | 5.0 | 181 | 85 ~ 90 | 9.5 ~ 10.2 | 0.5 |
| 34 | " | ベンゼンカルボ酸 | 5.0 | 181 | グリシン | 5.0 | 86 | " | " | 0.9 |
| 35 | " | " | " | " | " | " | " | " | " | 0.4 |

(注) A 液の濃度、添加量及び添加速度は実施例 3.1 と同様である。

33

実施例 3.6

洋金粉 100 部を市販の非イオン界面活性剤 0.7 部添加した水 700 部に分散させ均一になるまで攪拌する。次にこのスラリーに JIS 3 号珪酸ソーダ水溶液を添加し pH 9.5 ~ 10.2 とする。更に攪拌により顔料粒子を出来るだけ均一にかつ充分に分散させた後温度を 90 ~ 95℃ に加温保持し、必要に応じて水酸化ナトリウム水溶液を添加することによりスラリー pH を 9.5 ~ 10.2 に調節する。

次に SiO_2 として 4.83 重量%の前記の珪酸ソーダ水溶液 103 部 (A 液) と 2.74 重量%の蟻酸水溶液 97 部 (B 液) とを前記攪拌中の調節したスラリーに A 液は 0.57 部/分、B 液は 0.5 部/分の割合で同時に添加する。その後の操作は実施例 1 と全く同様にしてシリカの被覆された洋金粉組成物約 103 部を得た。

実施例 3.7

洋金粉 (Cu: 74%, Zn: 26%, 平均粒径 18 μ) 100 部を市販のノニオニック OD100、エミューソール社製非イオン界面活性剤 0.7 部添加した水

34

7.00部に分散させ均一になるまで攪拌する。次にこのスラリーにJIS 3号珪酸ソーダ水溶液を添加してpH9.5～10.2とする。更に、このスラリーに実施例1で用いた超音波発振器で超音波を発振させ顔料粒子を出来るだけ均一に、かつ充分に分散させた後、温度を90～95℃に加熱保持し、必要に応じて水酸化ナトリウム水溶液を添加することによりスラリーのpHを9.5～10.2に調節する。次にSiO₂として4.83重量%の前記の珪酸ソーダ水溶液10.3部(A液)と3.75重量%の酢酸水溶液4.6部及び2.55重量%の吉草酸水溶液1.5部を混合した水溶液(B液)とを前記攪拌中の調節したスラリーにA液は0.57部/分、B液は0.8部/分の割合で同時に添加する。A液およびB液を添加している間もスラリーは常にpH9.5～10.2になる様に制御する。その後の操作は実施例1と全く同様に操作してシリカの被覆された洋金粉組成物約10.3部を得た。

実施例38

B液について3.75重量%の酢酸水溶液6.1部

35

量、同時に所定の添加速度で添加した。添加終了後までは温度およびpHは上記に保持される。

以下同様の処理操作にてそれぞれ微細な不定形シリカの存在量の異つたシリカ被覆された洋金粉組成物を得た。その結果を第5表に示す。

— 第5表 —

| 実験 No. | A 液 | | B 液 | | SiO ₂ (重量%) |
|-----------|------------|---------------|------------|---------------|---------------------------|
| | 添加量 (部) | 添加速度 (部/分) | 添加量 (部) | 添加速度 (部/分) | |
| 1 | 31.5 | 0.2 | 29.7 | 0.15 | 1.5 |
| 2 | 178.0 | 1.0 | 167.6 | 0.8 | 8.0 |
| 3 | 366.5 | 2.0 | 345.2 | 1.6 | 15.0 |
| 4 | 652.2 | 3.6 | 614.2 | 2.9 | 24.0 |

実施例40

洋金粉(Cu:74%, Zn:26%, 平均粒径25μ)ノニオンックOD100非イオン界面活性剤0.7部添加した水700部に分散させ均一になるまで攪拌する。更にこのスラリーに実施例1で用いた超音波発振器で超音波を発振させ顔料粒子を出来るだけ均一にかつ充分に分散させた後、硫酸ジルコニル

37

および1.04重量%の安息香酸水溶液2.25部を混合した水溶液を1.4部/分の割合でA液と同時に添加する以外は実施例36と全く同様の処理操作にて微細な不定形シリカで被覆された洋金粉組成物約10.3部を得た。

実施例39

洋金粉(Cu:89%, Zn:11%, 平均粒径25μ)100部を市販のノニオンックOD100非イオン界面活性剤0.7部添加した水700部に分散させ均一になるまで攪拌する。次いでJIS3号珪酸ソーダ水溶液を添加してpH9.5～10.2にする。更にこのスラリーに実施例1で用いた超音波発振器で超音波を発振して顔料粒子を出来るだけ均一にかつ充分に分散させた後、温度を90～95℃に加熱保持し、必要に応じて水酸化ナトリウム水溶液を添加することによりスラリーのpHを9.5～10.2に調節する。

次いで各スラリーについてSiO₂として4.83重量%の前記珪酸ソーダ水溶液(A液)と2.74重量%の酢酸水溶液(B液)とを第5表に示す所定

36

(ZrO₂·SO₄·nH₂O)をZrO₂として0.5部相当量を16.7部の水に溶解して添加し、更に炭酸ナトリウム水溶液を添加してスラリーのpHを約5.5としてジルコニウム処理を行う。

次いで傾斜水洗した後、伊過して得られた伊過ケーキを85～90℃に保持された乾燥機にて12時間乾燥してジルコニウムで被覆された洋金粉組成物約100.6部を得る。

次いで上記乾燥物を水700部に分散させ均一になるまで攪拌する。次にこのスラリーに珪酸ソーダ水溶液(SiO₂/Na₂O=3.2～3.4, SiO₂=29～31%)を添加しpH9.5～10.2とする。更にこのスラリーに実施例1で用いた超音波発振器で超音波を発振させ顔料粒子を出来るだけ均一にかつ充分に分散させた後、温度を90～95℃に加熱保持し必要に応じて水酸化ナトリウム水溶液を添加することによりスラリーのpHを9.5～10.2に調節する。

次にSiO₂として4.83重量%のJIS3号珪酸ソーダ水溶液10.3部(A液)と2.74重量%の炭

38

酸水溶液 9.7 部 (B 液) とを前記攪拌中の調節したスラリーに A 液は 0.57 部/分、B 液は 0.5 部/分の割合で同時に添加する。A 液及び B 液を添加している間もスラリーは常に pH 9.5 ~ 10.2 に成る様に制御する。その後の操作は実施例 1 と全く同様にしてゾルコニウム-シリカの被覆された洋金粉組成物約 103.6 部を得た。

比較例 1 ~~特開昭 40-8019 号参照~~

平均粒径 25 μ の洋金粉 (Cu: 89%, Zn: 11% 又は Cu: 74%, Zn: 26%) 30 部を浴温 50℃ を保持した水 30 部クロム酸カリウム 5 部ノイゲン P (第一工業製薬株式会社製品) 1 部の処理浴中に混合分散し、しかる後メタ珪酸ナトリウム 2 部を水 30 部に溶解したものを加えて混合分散した。更に酢酸、3 部と水 20 部とを混合したものを該処理浴に加えて珪酸を沈降させた。約 1 時間放置した後脱水し、アセトン 10 部を加え、約 90℃ で乾燥して洋金粉組成物を得る。

比較例 2

平均粒径 25 μ の洋金粉 (Cu: 89%, Zn: 11%

特開昭 55-90560 (11)

又は Cu: 74%, Zn: 26%) 30 部を浴温 50℃ を保持した水 30 部クロム酸カリウム 5 部ノイゲン P (第一工業製薬株式会社製品) 1 部の処理浴中に混合分散し、しかる後メタ珪酸ナトリウム 2 部を水 30 部に溶解したものを加えて混合分散した。更に硝酸カルシウム、1 部を水 20 部に溶解したものを該処理浴に加えて珪酸を沈降させた。約 1 時間放置した後脱水し、アセトン 10 部を加え、約 90℃ で乾燥して洋金粉組成物を得る。

比較例 3

平均粒径 25 μ の洋金粉 (Cu: 89%, Zn: 11% 又は Cu: 74%, Zn: 26%) 10 部をメタ珪酸ナトリウム 10 部溶液 10 部に混合分散し、この際ノイゲン P (第一工業製薬株式会社製品) 0.5 部添加した。この混合溶液を攪拌しながら硝酸アルミニウム 20 部溶液 3 部を 1 秒当り 1 部の割合で添加し、硝酸アルミニウム溶液の添加が終了した後、90℃ 程度の温水で十分に洗浄し脱水した。次に、窒素中 500℃ で 5 分間熱処理を施して洋金粉組成物を得る。

評価法およびその結果

以上の実施例および比較例から得られた金属粉末顔料組成物および未処理金属粉末顔料について、下記に示す試験法にてそれぞれの耐性能について測定した。

1. 耐硫化性試験

| | |
|-------------|-------|
| PVC (軟質) | 100 部 |
| DOP | 50 " |
| ステアリン酸ベリウム | 0.5 " |
| ステアリン酸カルシウム | 0.5 " |

を混合したもの 50g 取り、試料金属粉末顔料 1.5g と混合し熱ロールで 160℃、3 分間分散練肉しシート化する。これを適当な大きさに切り飽和硫化水素水に室温で 1 時間浸漬して変色度合を肉眼および色差計を用いて判定する。

1.1 測定結果

- i) 実施例品…いずれも不変で初めの艶やかな金属色を保っている。
- ii) 比較例品…いずれも浸されて著しく黒変した。

- iii) 未処理品…いずれも完全に浸されて著しく白色あるいは黒変した。なお、ビニールシートの試験片作成中に熱や発生する塩素ガス等で変色してしまふ。

(II) 耐酸性試験

- (1) (I) の試験で用いるシート化した試験片を 1:5 の酢酸水溶液に室温で 3 時間浸漬し変色度合を肉眼並びに色差計を用いて判定する。
 - (2) 試料金属粉末顔料 10 部と雲母 100 部とを良く分散させた中に尿素樹脂と硬化剤 (2 重塩化アンモニウム水溶液) との混合したものを添加し充分混合分散させる。
- それを 110 ~ 120℃、4 時間、乾燥し変色度合を肉眼判定する。

1.1 測定結果

- i) 実施例品…いずれも、変化が認められなかつた。
- ii) 比較例品…いずれも著しい変化が認められた。

iii) 未処理品…いずれも著しい変化が認められた。

(D)耐熱性試験

- (1) 中低圧法ポリエチレン粉末100部、試料金属粉末顔料1部との混合物を200～240℃までのそれぞれの温度で、5分間滞留して射出成型して段階的にパネルを作製する。
- (2) ポリプロピレン粉末100部、試料金属粉末顔料0.5部との混合物を200℃で20秒間滞留したものと、250℃で3分間滞留したものとそれぞれ射出成型してパネルを作製する。
- (3) オイル・フリー・アルキッド・レジン80部に試料金属粉末顔料20部とビーズ200部を混合し、ペイントシーカーで30分間分散させる。これを伊過することによりビーズを除き、アプリケーションにより所定の鋼板に塗引して30分間放置後、270℃、280℃、290℃のそれぞれの温度で1.0分間鋼板を焼き付け変色度を測定する。
- (4) 試料金属粉末顔料そのものを240℃・3.0

43

手続補正書

昭和54年2月22日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

1 事件の表示

昭和53年特願才162203号

2 発明の名称

金属粉末顔料組成物およびその製造法

3 補正をする者

事件との関係・特許出願人

東京都板橋区坂下8-36-5

東邦顔料工業株式会社

代表者 棚橋 幹一

東京都江東区亀戸9丁目15番1号

日本化学工業株式会社

代表者 棚橋 幹一

4 代理人

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

三信ビル 204号室 電話501-2188

並田内外特許事務所

(5941) 弁理士 並田 善雄



特開昭55-90560 (12)

分、240℃・1時間および260℃・1時間の条件で焼き付け変色度を測定する。

1.1 測定結果

- i) 実施例品…4つの試験共にいずれも殆んど変化が認められず金属色の艶やかさを保っている。
- ii) 比較例品…(1)、(2)、(3)の試験では明度の低下が著しくまた、(4)については黒変してしまつた。
- iii) 未処理品…(1)、(2)、(3)の試験では明度の低下が著しくまた、(4)については完全に白色又は黒変してしまつた。

出願人 東邦顔料工業株式会社

日本化学工業株式会社

代理人 並田 善雄

44

5 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄。

6 補正の内容

6-1 明細書の「特許請求の範囲」の欄を別紙の通り訂正する。

6-2 明細書の「発明の詳細な説明」の欄を下記の通り訂正する。

(1) 明細書才8頁才2行の「組成物の製造法」を「組成物およびその製造法」に訂正する。

(2) “ 才4頁才2行の「使用範囲は」を「使用範囲が」に訂正する。

(3) “ 才5頁才5行の「この方法、」を「この方法は、」に訂正する。

(4) “ 才6頁才1行の「または」を「で」に訂正する。

(5) “ “ 才2行の「あつて」を削除する。

(6) “ “ 才8行の「被膜」を「皮膜」に訂正する。

(7) “ “ 才12行の「被膜」を「皮膜」

2

に訂正する。

- (8) " " オ 18 行からオ 19 行の「又はシリカゾルと微細な金属硫酸塩粒子」を削除する。
- (9) " " オ 7 頁オ 1 行の「金属粉末顔料の製造法」を「金属粉末顔料組成物およびその製造法」に訂正する。
- (10) " " オ 6 行「されることが」を削除する。
- (11) " " オ 20 行からオ 8 頁オ 1 行の「金属顔料粉末」を「金属粉末顔料」に訂正する。
- (12) " " オ 9 頁オ 15 行の「混合」を「重合」に訂正する。
- (13) " " オ 10 頁オ 17 行の「酪酸（吉草）酸」を「酪酸、吉草酸、」に訂正する。
- (14) " " オ 11 頁オ 18 行の「レブリン酸等芳香族……」を「レブリン酸等、芳香族……」に訂正する。
- (15) " " オ 15 頁オ 14 行の「パッチ式の場合」

3

を削除する。

- (16) " " オ 17 頁オ 4 行からオ 12 行の「尤も、……ある。」を削除する。
- (17) " " オ 18 頁オ 5 行の「条件で保持」を「条件を保持」に訂正する。
- (18) " " オ 19 頁オ 8 行からオ 19 行の「また、……ものとなる。」を削除する。
- (19) " " オ 20 頁オ 14 行からオ 15 行の「米国……ジルコン酸鉛」を「（米国……ジルコン酸鉛）」に訂正する。
- (20) " " オ 21 頁オ 19 行の「/」を削除する。
- (21) " " " " の「錫粒」を「錫粉」に訂正する。
- (22) " " オ 28 頁オ 11 行の「洋金粉」の次に「（平均粒径 35 μ 、Cu: 89%, Zn: 11%）」を挿入する。
- (23) " " オ 29 頁オ 15 行の「実施例 2.7」を「実施例 2.8」に訂正する。
- (24) " " オ 30 頁下からオ 1 行の「実施例 2.7」を「実施例 2.8」に訂正する。

4

- (25) " " オ 31 頁オ 2 行の「洋金粉」の次に「（平均粒径 85 μ 、Cu: 74%, Zn: 26%）」を挿入する。
- (26) " " " " オ 17 行の「100」を「102」に訂正する。
- (27) " " オ 82 頁オ 8 行の「実施例 3.1」を「実施例 3.2」に訂正する。
- (28) " " オ 33 頁下からオ 1 行の「実施例 3.1」を「実施例 3.2」に訂正する。
- (29) " " オ 34 頁オ 2 行の「洋金粉」の次に「（平均粒径 18 μ 、Cu: 89%, Zn: 11%）」を挿入する。
- (30) " " " " オ 19 行からオ 20 行の「エミュールソル……活性剤」を「（エミュールソル……活性剤）」に訂正する。
- (31) " " オ 36 頁オ 8 行の「実施例 3.6」を「実施例 3.7」に訂正する。
- (32) " " " " オ 8 行からオ 9 行の「非イオン界面活性剤」を「を」に訂正する。
- (33) " " オ 37 頁オ 5 表の添加速度（部/分）

5

の数値を下記の通り訂正する。

| 実験 No | A 液 | | B 液 | | SiO ₂ （重量%） |
|----------|------------|---------------|------------|---------------|---------------------------|
| | 添加量 （部） | 添加速度 （部/分） | 添加量 （部） | 添加速度 （部/分） | |
| 1 | 31.5 | 0.8 | 29.7 | 0.6 | 1.5 |
| 2 | 17.80 | 1.9 | 16.76 | 1.5 | 8.0 |
| 3 | 36.65 | 2.4 | 34.52 | 1.9 | 15.0 |
| 4 | 65.22 | 3.6 | 61.42 | 2.9 | 24.0 |

- (34) " " オ 37 頁下からオ 7 行からオ 39 頁オ 7 行の「実施例 4.0……を得た。」を削除する。
- (35) " " オ 39 頁オ 11 行「水 30 部、クロム酸カリウム 5 部、ノイゲン P」を「水 30 部、クロム酸カリウム 5 部、ノイゲン P」に訂正する。
- (36) " " オ 39 頁オ 19 行からオ 40 頁オ 20 行の「比較例 2……を得る。比較例 3……を得る。」を削除する。

6

〔別 紙〕

特許請求の範囲

- (1) 金属粉末顔料粒子表面にシリカゾルが被覆するように沈積して形成された微細な不定形シリカを存在させてなることを特徴とする金属粉末顔料組成物。
- (2) 微細な不定形シリカが組成物の全重量当り SiO_2 として 1 ~ 25 重量% であることを特徴とする特許請求の範囲才 1 項記載の金属粉末顔料組成物。
- (3) 金属粉末顔料の水性スラリーにおいて、珪酸アルカリ水溶液と、これと反応してシリカゾルの生成能のある有機化合物との反応によりシリカゾルを生成させて金属粉末顔料の粒子表面に沈積処理することを特徴とする金属粉末顔料組成物の製造法。
- (4) 有機化合物が水溶性又はアルカリ水溶性の有機酸であることを特徴とする特許請求の範囲才 3 項記載の金属粉末顔料組成物の製造法。

特開昭55-90560 (14)

- (5) 有機酸が脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸、複素環式カルボン酸、フェノール類、スルホン酸、アミノ酸、有機ホウ酸又は有機リン酸から選ばれ 1 種または 2 種以上であることを特徴とする特許請求の範囲才 4 項記載の金属粉末顔料組成物の製造法。
- (6) 金属粉末顔料スラリーにおいて、温度 60℃ 以上 pH 8 ~ 11 の範囲でシリカゾルを生成させて金属粉末顔料の粒子表面に微細なシリカ粒子を沈積し被覆させることを特徴とする特許請求の範囲才 3 項、才 4 項又は才 5 項記載の金属粉末顔料組成物の製造法。
- (7) 金属粉末顔料が純銀、錫、亜鉛、銅、銅-亜鉛合金等の金属単体又は合金の粉末であることを特徴とする特許請求の範囲才 1 項、才 2 項、才 3 項、才 4 項、才 5 項又は才 6 項記載の金属粉末顔料組成物の製造法。